

D2

JP2001299280

© EPODOC / EPO

PN - JP2001299280 A 20011030

TI - CALCIUM SUPPLEMENT INCLUDING POLYSACCHARIDE HAVING CARBOXYL GROUP AND CALCIUM-ENRICHED AGENT

AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a calcium supplement that comprises a complex of polysaccharides having carboxyl groups and calcium compounds in which the fine particles having nanometer order of the calcium compound slightly soluble in water and are stably dispersed in no particle separation, coagulation and the like, and having adverse effect on a smoothness and a taste. SOLUTION: The objective calcium supplement characteristically comprises a polysaccharide/calcium compound complex including a polysaccharide bearing carboxyl groups in the molecule and fine particles of a calcium compound that has a particle size of ≤ 500 nm and is slightly soluble in water at a weight ratio of 10/90-99.9/0.1. In another embodiment, the calcium compound slightly soluble in water is synthesized in the presence of the polysaccharide bearing carboxyl groups, whereby the dispersion stability is largely improved. This stabilized dispersion is used to the objective calcium supplement.

FI - A23L1/304; A23L1/304+ZNM; A61K33/06; A61K33/10; A61K47/02; A61K47/12; A61K47/36; A61K9/10; A61P3/02; B01F17/38; B01F17/56

PA - MITSUI CHEMICALS INC

IN - TAKAGI TOSHIHIKO; TANABE MASARU

AP - JP20000119045 20000420

PR - JP20000119045 20000420

DT - I

FT - 4B018/MD04; 4B018/MD33; 4B018/MD35; 4B018/ME14; 4B018/MF10; 4C076/AA22; 4C076/BB01; 4C076/CC40; 4C076/DD43F; 4C076/EE30F; 4C076/FF16; 4C076/FF43; 4C086/AA01; 4C086/HA04; 4C086/HA16; 4C086/HA19; 4C086/MA02; 4C086/MA05; 4C086/MA23; 4C086/MA52; 4C086/NA03; 4C086/ZC21; 4D077/AA02; 4D077/AB08; 4D077/AC05; 4D077/BA07; 4D077/CA02; 4D077/CA12; 4D077/DA02Y; 4D077/DC12Y; 4D077/DC26Y; 4D077/DC28Y; 4D077/DD65Y; 4D077/DE07Y; 4D077/DE10Y; 4D077/DE13Y

IC - A23L1/304; A61K9/10; A61K33/06; A61K33/10; A61K47/02; A61K47/12; A61K47/36; A61P3/02; B01F17/38; B01F17/56

[Display without Links](#) | [Return to Results](#)

Display from WPINDEX

ANSWER 1 © 2006 THE THOMSON CORP on STN

Title

Calcium reinforcing agent for solid and liquid foodstuffs, comprises composite of polysaccharide containing carboxy group and calcium compound microparticle with preset grain size.

Patent Assignee

(MITA) MITSUI CHEM INC

Patent Information

JP 2001299280 A 20011030 (200223)* 9 A23L001-304 <--

Application Information

JP 2000-119045 20000420

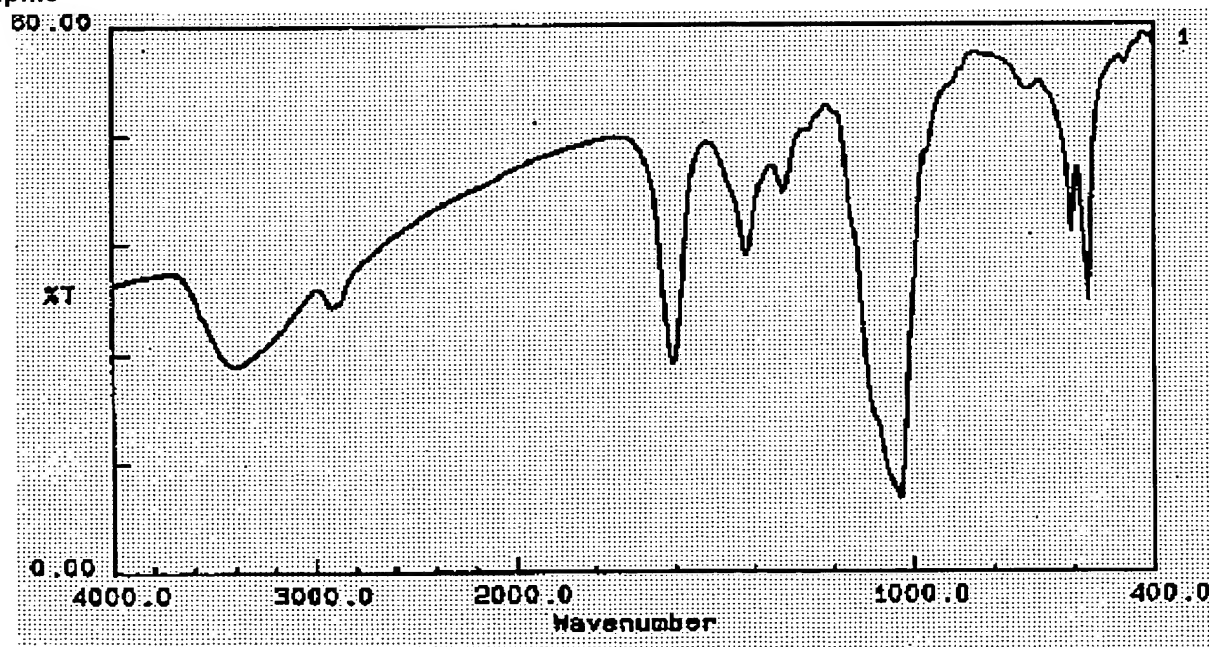
Priority Application Information

JP 2000-119045 20000420

International Patent Classification .

ICM A23L001-304

ICS A61K009-10; A61K033-06; A61K033-10; A61K047-02; A61K047-12; A61K047-36; A61P003-02

Graphic**Abstract**

JP2001299280 A UPAB: 20020411

NOVELTY - A calcium reinforcing agent comprises composite of polysaccharide and calcium compound in weight ratio of 10:90-99.9:0.1. The polysaccharide contains a carboxy group in the molecule. The calcium compound microparticle has a grain size of 500 nm or less, and is slightly soluble in water.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for manufacture of calcium reinforcing agent, which involves forming calcium compound in presence of polysaccharide containing carboxy group.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-299280

(P2001-299280A)

(43) 公開日 平成13年10月30日 (2001.10.30)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-ミ-ト*(参考)	
A 2 3 L	1/304	A 2 3 L	1/304	4 B 0 1 8
A 6 1 K	9/10	A 6 1 K	9/10	4 C 0 7 6
	33/06		33/06	4 C 0 8 6
	33/10		33/10	4 D 0 7 7
	47/02		47/02	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く				

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-119045(P2000-119045)

(22) 出願日 平成12年4月20日 (2000. 4. 20)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 高木 斗志彦

千葉県袖ヶ浦市長湊580番地32 三井化学

株式会社内

(72) 発明者 田邊 勝

千葉県袖ヶ浦市長湊580番地32 三井化学

株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルボキシシル基を含有する多糖類/カルシウム化合物複合体を含有するカルシウム補強剤

(57) 【要約】

【課題】 ナノメートルサイズの水に難溶なカルシウム化合物微粒子が凝集あるいは分離・沈降等を起こさず安定に分散し、食感や食味に影響を及ぼすことのないカルボキシシル基を含有する多糖類/カルシウム化合物複合体からなるカルシウム補強剤を提供することにある。

【解決手段】 分子内にカルボキシシル基を含有する多糖類と、粒径500nm以下の水に難溶なカルシウム化合物微粒子とを、重量比10:90~99.9:0.1の範囲で含有する多糖類/カルシウム化合物複合体を含有することを特徴とするカルシウム補強剤。また、カルボキシシル基を有する多糖類の存在下で水に難溶なカルシウム化合物を合成するとカルシウム化合物の粒子形態が変化し、分散安定性が大幅に改善される分散溶液が得られる。この分散溶液を含有するカルシウム補強剤。

(2)

特開2001-299280

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内にカルボキシル基を含有する多糖類と、粒径500nm以下の水に難溶なカルシウム化合物微粒子とを、重量比10:90~99.9:0.1の範囲で含有する多糖類/カルシウム化合物複合体を含有することを特徴とするカルシウム補強剤。

【請求項2】 分子内にカルボキシル基を含有する多糖類の水系媒体中に粒径500nm以下の水に難溶なカルシウム化合物微粒子を分散してなる、分散安定性に優れた多糖類/カルシウム化合物複合体分散溶液を含有する

【請求項3】 水に難溶なカルシウム化合物が炭酸カルシウムまたはリン酸カルシウムであることを特徴とする請求項1または2に記載のカルシウム補強剤。

【請求項4】 リン酸カルシウムが水酸化カルシウムとリン酸を反応して製造されるものであることを特徴とする請求項3に記載のカルシウム補強剤。

【請求項5】 多糖類/カルシウム化合物複合体がカルボキシル基を含有する多糖類存在下にカルシウム化合物を製造して得られるものであることを特徴とする、請求項1~4のいずれかに記載のカルシウム補強剤。

【請求項6】 カルボキシル基を含有する多糖類存在下に、カルシウム化合物を製造することを特徴とする、請求項1~4のいずれかに記載のカルシウム補強剤の製造方法。

【請求項7】 クエン酸塩の水系媒体中に粒径500nm以下の水に難溶なカルシウム化合物微粒子を分散してなる、分散安定性に優れたクエン酸塩/カルシウム化合物複合体分散溶液を含有するものであって、該分散溶液がクエン酸塩存在下にカルシウム化合物を製造して得られるものであることを特徴とする、クエン酸塩/カルシウム化合物複合体を含有するカルシウム補強剤。

【請求項8】 クエン酸塩存在下にカルシウム化合物を製造することを特徴とする、請求項7に記載のカルシウム補強剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は分子内にカルボキシル基を含有する多糖類を用いることにより水への分散安定性を改良した、水に難溶なカルシウム化合物を微粒子状に分散したカルシウム補強剤およびその製造方法に関する。さらには、クエン酸存在下に水に難溶なカルシウム化合物を合成することを特徴とした、分散安定性に優れたクエン酸/カルシウム化合物複合体からなるカルシウム補強剤およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 日本人が1日に必要とされるカルシウム量は600mgであるとされているが、厚生省が実施している国民栄養調査によると、調査開始以来カルシウム摂取量はその所要量を満たしたことがない。その理由に

2

は、日本の土壌中に含まれるカルシウムが少ない地域的な背景や、食文化の違い、および食生活の変化などが指摘されている。カルシウムを所要量摂取するにはカルシウムに富む食品を意識的に摂取すれば問題ないのであるが、そこが出来ないところにこの問題の本質がある。

【0003】 この問題を解決するために、通常カルシウムをほとんど含まない食品にカルシウムを添加して不足しがちなカルシウムを補給できるようにする方法がある。この方法では、天然物由来あるいは人工的に合成された各種のカルシウム剤が知られている。天然物素材としては卵殻や貝殻、動物の骨などがあるが、これらの天然物素材は基本的に水に不溶であるため、飲料や液状食品に添加する場合、舌触りに違和感ないように微細に粉砕したスラリーとした状態で使用される。しかしながら、粉砕可能な粒子の大きさは数ミクロンのレベルが限界であり、食感に問題はないものの経時で沈降を起こすため、長期保存される食品には使用が困難であるし、短期保存食品に対しても使用が制限される問題がある。このような沈降の問題を解決する方法として、特開平9-289877号公報に500nm以下のヒドロキシapatite（リン酸カルシウムの一種）を合成し、これをクエン酸またはその塩の含有液、カゼインやアルブミンなどの蛋白質、カゼインホスホペプチド等のペプチドを用いて表面処理する方法が開示されている。この方法によると沈降を抑制する効果は認められるものの、その効果は十分だとは言えず、また食品へ添加した際に食味を変化させる可能性があるため、さらに分散性が改良されて食味に影響を及ぼさないカルシウム補強剤が望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ナノメートルオーダーのカルシウム化合物微粒子が凝集あるいは分離・沈降等を起こさず均一に分散し、食味に影響を及ぼすことのないカルボキシル基を含有する多糖類/カルシウム化合物複合体を含有するカルシウム補強剤を提供することにある。さらには、分散安定性を改良したクエン酸塩/カルシウム化合物複合体を含有するカルシウム補強剤を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは前述の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、カルボキシル基を含有する多糖類を用いることにより、水に難溶なカルシウム化合物微粒子が安定に分散することを見出し本発明に至った。また、この複合体を安定化する方法を検討する中で、カルボキシル基を有する多糖類の存在下に水に難溶なカルシウム化合物を合成するとカルシウム化合物の粒子形態が変化し、分散性が大幅に改善されることを見出した。これを従来分散安定性に効果があると報告されていたクエン酸塩に適用することにより、単に混合して表面処理を行ったものに比べて飛躍的に分散安定

(3)

特開2001-299280

3

性が向上することを見出した。

【0006】すなわち本発明は、(1)分子内にカルボキシル基を含有する多糖類と、粒径500nm以下の水に難溶なカルシウム化合物微粒子とを、重量比10:90~99.9:0.1の範囲で含有する多糖類/カルシウム化合物複合体を含有することを特徴とするカルシウム補強剤、(2)分子内にカルボキシル基を含有する多糖類の水系媒体中に粒径500nm以下の水に難溶なカルシウム化合物微粒子を分散してなる、分散安定性に優れる多糖類/カルシウム化合物複合体分散溶液を含有することとを特徴とする(1)に記載のカルシウム補強剤、(3)水に難溶なカルシウム化合物が炭酸カルシウムまたはリン酸カルシウムであることを特徴とする(1)または(2)に記載のカルシウム補強剤、(4)リン酸カルシウムが水酸化カルシウムとリン酸を反応して製造されるものであることを特徴とする(3)に記載のカルシウム補強剤、(5)多糖類/カルシウム化合物複合体がカルボキシル基を含有する多糖類存在下にカルシウム化合物を製造して得られるものであることを特徴とする、(1)~(4)のいずれかに記載のカルシウム補強剤、(6)カルボキシル基を含有する多糖類存在下に、カルシウム化合物を製造することを特徴とする、(1)~(4)のいずれかに記載のカルシウム補強剤の製造方法、(7)クエン酸塩の水系媒体中に粒径500nm以下の水に難溶なカルシウム化合物微粒子を分散してなる、分散安定性に優れるクエン酸塩/カルシウム化合物複合体分散溶液を含有するものであって、該分散溶液がクエン酸塩存在下にカルシウム化合物を製造して得られるものであることを特徴とする、クエン酸塩/カルシウム化合物複合体を含有するカルシウム補強剤、(8)クエン酸塩存在下にカルシウム化合物を製造することを特徴とする、(7)に記載のカルシウム補強剤の製造方法、である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のカルシウム補強剤は、分子内にカルボキシル基を含有する多糖類またはクエン酸塩と、粒径500nm以下の水に難溶なカルシウム化合物微粒子とを、重量比10:90~99.9:0.1の範囲で含有する多糖類またはクエン酸塩/カルシウム化合物複合体を含有することを特徴とするものである。

【0008】本発明で使用するカルボキシル基を含有する多糖類は、天然由来のものと天然高分子材料を変性したもの(半合成高分子化合物)が含まれる。天然由来のカルボキシル基を含有する多糖類はグルクロン酸、ガラクトuron酸、マンヌロン酸などのウロン酸を分子内に持つ化合物であり、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウム、ペクチン、コンドロイチン硫酸ナトリウム、ヒアルロン酸ナトリウム、ヘパリンなどが例示される。半合成高分子化合物は、カルボキシメチルセルロースナトリウム、カルボキシメチルキチンナトリウム、カルボキシメチルデンプンナトリウムなどの天然の多糖類を変性した

4

ものや、でんぷんやセルロース等の多糖類にアクリル酸をグラフト共重合したものなどがあげられる。これらの多糖類に含まれるカルボキシル基は通常ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属の塩となっていることが好ましい。カルボキシル基は完全に塩型になっている必要はなく、塩酸、磷酸、リン酸のような無機酸、あるいは食添用に使用可能なクエン酸、フマル酸、リンゴ酸、酢酸などの有機酸を添加して水溶液のpHを調整することにより、部分的に酸型として存在するものがあったとしても問題ない。

【0009】また、本発明で使用されるクエン酸塩は、クエン酸ナトリウム、クエン酸二ナトリウム、クエン酸三ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸二カリウム、クエン酸三カリウムなどのアルカリ金属塩が好適に使用されるが、前述の無機酸または有機酸、あるいは水酸化ナトリウムや水酸化カリウムのようなアルカリを添加して水溶液のpHを調整することにより中和度を種々変えたものを使っても良い。

【0010】本発明の水に難溶なカルシウム化合物微粒子は、粒径500nm以下であれば制限はないが、食品として体内に摂取されることを考慮すると、天然のカルシウム源として利用されるリン酸カルシウムまたは炭酸カルシウムが好ましい。

【0011】本発明において多糖類(またはクエン酸塩)/カルシウム化合物複合体は、前記したカルボキシル基を含有する多糖類(またはクエン酸塩)とカルシウム化合物微粒子とが重量比10:90~99.9:0.1、好ましくは15:85~99.5:0.5、さらに好ましくは20:80~99:1の範囲のものである。カルシウム化合物の量が0.1%より少ないとカルシウム化合物を添加する効果が乏しく、90%を越えると分散安定性が不良で沈降、分離を起こしやすくなり、均一な分散溶液を形成できなくなるため好ましくない。

【0012】カルシウム化合物微粒子の合成方法としては、液相合成法が好ましい。いわゆる沈殿法と称される方法であり、水に可溶あるいは難溶なカルシウム化合物の水溶液あるいは懸濁液に、有機酸、無機酸およびそれらの塩類を反応することにより水難溶性のカルシウム化合物微粒子が合成される。沈殿法と称せられるように、通常は生成した水難溶性無機微粒子は沈澱し、濾過後乾燥あるいは熱分解することにより粉末を得る方法である。

【0013】本発明においては、前記したカルボキシル基を含有する多糖類を沈殿法により製造された水難溶性のカルシウム化合物懸濁液に混合し、機械的攪拌または超音波照射などの物理的手法により、多糖類/カルシウム化合物複合体および沈降・分離を抑えた分散溶液を製造できる。しかしながら、この方法では沈殿法で製造する際にできやすい比較的大きな粒子や一次粒子の凝集体を沈降なく均一に分散させることは困難を伴う場合があ

(4)

特開2001-299280

5

る。その場合には初期に沈降する成分を除去し、上層のみを使えば良い。さらに分散安定性を向上させるには、水懸溶性のカルシウム化合物を合成する際にカルボキシル基を含有する多糖類を存在させておくことによりカルシウム化合物を合成する方法（*in situ*法）を用いる。この方法で生成する微粒子は沈降することなく、コロイド状に均一に分散した、極めて分散安定性に優れた多糖類／カルシウム化合物複合体分散溶液となるのである。なぜこのような分散安定性に優れた多糖類／カルシウム化合物複合体分散溶液となるのか必ずしも完全に

【0014】本発明者らは、カルシウム化合物のカルシウムイオンと多糖類のカルボキシル基の間にはイオン的な結合が存在することを、*pH*やイオン強度に対する分散安定性の実験事実から示している。このような相互作用は*in situ*法による反応過程においても存在するものと考えられ、反応により生成するカルシウム化合物はその成長過程においてカルボキシル基を含有する多糖類を吸着することは十分に考えられる。そのようにしてカルシウム化合物に吸着した多糖類はカルシウム化合物の結晶成長を阻害し、粒子径は500nm以上にならないものと考えられる。この場合、吸着した多糖類により成長方向が影響を受けると粒子の形態が変化し、より分散性が向上する可能性もある。たとえば、通常ヒドロキシアパタイトの一次粒子は針状となるが、多糖類存在下に合成すると扁平な粒子となることが透過型電子顕微鏡観察から確かめられた。このように粒子形状の変化により凝集が抑えられる効果も分散性が向上する要因の一つであろう。また、このようにして生成した500nm以下の水懸溶性カルシウム化合物微粒子は、カルシウム化合物に結合した多糖類が保護コロイド的作用を示すために微粒子間の凝集は抑制され、その結果長期凝集を起さず分散状態が安定に保たれるものと考えられる。すなわち多糖類の効果は、カルシウム化合物の

(1) 結晶成長抑制、(2) 粒子形態変化、(3) 粒子間凝集抑制、これらの何れかあるいはすべての作用によりもたらされ、単純混合に比べて*in situ*法で製造したもののほうがより分散性が優れることを合理的に説明できる。

【0015】また、本発明のクエン酸塩／カルシウム化合物複合体を含有するカルシウム補強剤の場合は、カルシウム化合物を合成する際にクエン酸塩を存在させておくことによりカルシウム化合物を合成する方法（*in situ*法）を用いる。この方法で生成する化合物は沈降することなく、コロイド状に均一に分散した、極めて分散安定性に優れたクエン酸塩／カルシウム化合物複合体分散溶液となるのである。この方法においても多糖類と同様の機構で説明でき、クエン酸塩は単に粒子の表面を修飾するだけではなく、粒子製造の際に存在させてお

6

くと粒子形態を変化させる効果があるため、安定性が改良された複合体分散溶液が製造できるものと考えられる。

【0016】本発明のカルシウム化合物微粒子の合成に使用されるカルシウム化合物の例としては、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、リン酸一水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム、乳酸カルシウム、クエン酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、チオ硫酸カルシウムなどから選ばれる1種以上の化合物があげられる。

【0017】本発明のカルシウム化合物微粒子の合成に使用される無機酸、有機酸およびそれらの塩類は、上記カルシウム化合物と反応して水に難溶性カルシウム化合物微粒子を生成するものであればよい。なかでも炭酸、リン酸（オルトリン酸）、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、塩化水素酸などや、それらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩が挙げられる。

【0018】カルシウム化合物微粒子がリン酸カルシウムの場合について以下詳細に記述する。

【0019】本発明においてリン酸カルシウムは、リン酸に由来する部分とカルシウム原子の合計が50重量%以上含まれるものである。例としてはヒドロキシアパタイト、フッ素アパタイト、塩素アパタイト、炭酸含有アパタイト、マグネシウム含有アパタイト、鉄含有アパタイト等のアパタイト化合物、リン酸三カルシウム等が挙げられる。

【0020】本発明のリン酸カルシウムに含まれるアパタイト化合物は、基本組成が $M_x(RO_4)_yX_z$ で表される。Mサイトがカルシウムイオン（ Ca^{2+} ）、 RO_4 サイトがリン酸イオン（ PO_4^{3-} ）、Xサイトが水酸化イオン（ OH^- ）の場合には、 $x=10$ 、 $y=6$ 、 $z=2$ となり、一般的にヒドロキシアパタイトと呼ばれる化合物である。M、 RO_4 、Xの各サイトは、種々のイオン等と置換が可能であり、また、空孔ともなり得るものである。置換および空孔量は、そのイオン等の種類により異なるが、リン酸に由来する部分とカルシウム原子の合計が50重量%以上含まれていれば、他のイオン等と置換されていても、空孔であっても差し支えない。

【0021】リン酸に由来する部分とカルシウム原子の合計が50重量%を下回るとリン酸カルシウムとしての特性が失われることがあるために好ましくない。Mサイトは基本的に Ca^{2+} であるが、種々の金属イオンで置換できることが知られている。食品用途で置換可能なイオン種の例としては、 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 H_2O^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 等があげられる。このように、 Ca^{2+} に生体必須の微量元素を必要量だけ置換・導入するこ

(5)

特開2001-299280

7

とも可能である。RO₃サイトは基本的にPO₄³⁻であるが、置換可能なイオン種の例として、SO₄²⁻、CO₃²⁻、HPO₄²⁻、H₂O₄²⁻等があげられる。Xサイトに入るイオン種や分子の例として、OH⁻、Cl⁻、I⁻、O²⁻、CO₃²⁻、H₂O等があげられる。

【0022】本発明のカルシウム錯液中に含まれるリン酸カルシウムの粒径は500nm以下である。粒径が500nmを越えると粒子が沈降分離しやすくなり、分散溶液の安定性に欠けるため適当ではない。また、リン酸カルシウム結晶構造についてはいかなるものでもよく、非晶質でもよい。さらに、リン酸カルシウムの形状についても特に制限はなく、球形、針状、柱状、不定形等いかなる形状でもかまわない。粒径分布についても、粒径が500nm以下であれば特に制限はない。ここで用いる粒径とは、粒子の長軸径を示す。

【0023】リン酸カルシウムはいかなる製造方法でもかまわないが、所謂湿式法（液相法／沈殿法）が好ましい。湿式法は、カルシウム化合物（懸濁）水溶液とリン酸あるいはリン酸塩水溶液を混合することによりリン酸カルシウムを合成する方法であり、一般的には両液を同時滴下か、一方の溶液の中へ他方の溶液を滴下する方式がとられる。滴下時間については特に制限はないが、概ね5分～24時間である。反応は滴下終了後、必要に応じて熟成させる。

【0024】分散安定性の優れたカルボキシル基を含有する多糖類／リン酸カルシウム複合体分散溶液を製造する方法には前述した機械的に混合分散する方法とカルボキシル基を含有する多糖類存在下にリン酸カルシウムを製造する方法（in-situ法）があるが、後者の方法が好ましい。

【0025】in-situ法において、カルボキシル基を含有する多糖類はリン酸カルシウムが生成する反応液中に存在させればよく、カルシウム化合物（懸濁）水溶液、リン酸あるいはリン酸塩水溶液いずれかに混合しておいてもよいし、両方に混合しておいてもよい。また、両者とは別に独立して反応器の中へ連続的あるいは断続的に添加してもよい。

【0026】本発明のリン酸カルシウムの合成に使用されるカルシウム化合物の例としては、前記したカルシウム化合物の合成に使用される化合物があげられる。

【0027】本発明で使用されるリン酸あるいはリン酸塩は、リン酸（オルトリン酸）、リン酸一水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸三水素アンモニウム、およびアンモニウム塩以外のこれらのナトリウム、カリウム塩等があげられる。目的とする化合物以外の、反応に伴ない副生する有機あるいは無機塩は、用途によっては除去する必要があり、その際は遠析など既知の方法で脱塩する。リン酸カルシウムを目的化合物とする場合には、水酸化カルシウムとリン酸または炭酸カルシウムとリン酸一水素カルシ

8

ウムを原料にすれば副生塩は発生しないため特に好ましい。また、リン酸カルシウムの中でもアパタイト構造をとるものはその構造の柔軟さから前述のように各種イオンと置換できることが知られており、必要に応じてカルシウムおよびリン酸以外のイオン種を含む化合物を併用することもできる。

【0028】通常は反応溶液を所定温度に保つことにより反応を行う。反応中同一温度に保つ必要はなく、反応の進行にともない適宜変えてよく、必要に応じて加熱あるいは冷却しながら行う。反応温度により生成するリン酸カルシウム粒子の大きさが変化するため、反応温度を変えることにより粒径を変えることができ、その結果分散水溶液から作成されるフィルムの透明性を加減することも可能である。反応温度は概ね5～95℃の範囲にある。反応器内の雰囲気は特に限定はなく通常は空気中で行われるが、リン酸カルシウムの組成をコントロールするには窒素ガスのような不活性ガスで置換した方がよい。合成時間は特に限定はないが、滴下、熟成時間を合わせて概ね1～120時間である。

【0029】攪拌方法については、均一に混合される方法であれば特に制限はなく、例として回転による方法、超音波による方法等があげられる。攪拌羽根を用いたパッチ式の反応容器を用いる場合、攪拌羽根の形状や溶液粘度等に影響されるため一概にはいえないが、攪拌速度は概ね30～10000rpmの範囲である。

【0030】反応溶媒としては水を用いるが、エタノール、グリセリン等の食品用途で使用される有機溶剤を併用してもよい。

【0031】合成する際の濃度は特に制限はないが、リン酸カルシウムとカルボキシル基を含有する多糖類の固形分を合わせて概ね0.5～60重量%の範囲であり、好ましくは1～50重量%の範囲にある。50重量%を越えると分散液の粘度が高くなり、取り扱いが困難となる場合がある。

【0032】リン酸カルシウムは、反応時のpHにより生成するリン酸カルシウムの種類が異なるため、特定の種を製造する場合にはpHを調整しながら行うこともある。pH調整は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等により行うことができる。特に、①目的化合物がpH変化により溶解する場合、②カルボキシル基の解離状態変化により複合体が分離するような場合には厳密にpH調整を行う必要がある。例えば、ヒドロキシアパタイト（リン酸カルシウム）の場合には、反応後は②の理由からpH5以下にならないように適宜アルカリを添加して調整する。

【0033】かくして得られる安定性に優れたカルボキシル基を含有する多糖類／リン酸カルシウム複合体分散溶液は、均一なエマルジョン溶液であり、長時間静置しておいても沈降、分離を起こさない。ここで言う安定性に優れたものとは、カルシウム化合物濃度が0.5%のと

(6)

特開2001-299280

9

きに沈降あるいは分離する容積が1週間経過した時点で3vol%以下のものを言う。

【0034】水に難溶なカルシウム化合物微粒子が炭酸カルシウムの場合にもリン酸カルシウムと同様の方法で製造される。この場合には、カルシウム源としては、リン酸カルシウムと同一の原料が使用でき、炭酸源には、炭酸ガス、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸アンモニウムなどが適宜使用される。リン酸カルシウムの場合と同様に、副生塩を発生させないためには、水酸化カルシウムと炭酸

（ガス）の組み合わせが好ましい。
【0035】本発明のカルシウム増強剤は上記の手法により、水に難溶なカルシウム化合物を水系の分散媒に分散したエマルションの形態で製造される。このエマルションはそのままの状態でも食品に添加できるが、使用される用途に応じて予めショ糖脂肪酸エステルやソルビタン脂肪酸エステル、レシチンなどの乳化剤、アスコルビン酸やトコフェノール等の酸化防止剤、各種（多）糖類、各種アミノ酸類、コラーゲンやゼラチン、カゼイン、アルブミン等のタンパク質、各種ビタミン類、グルコン酸やリンゴ酸、クエン酸などの食用酸、グリセリンなどの多価アルコール、ソルビン酸カリウム等の防腐剤、保存料などを添加しておいてもよい。

【0036】本発明のカルシウム増強剤は、このようにして得られる分散安定性に優れるカルボキシル基を含有する多糖類／カルシウム化合物複合体またはクエン酸塩／カルシウム化合物複合体から水を除去することにより固化することも可能である。複合体は用途に応じて、公知の方法や機器を用いてフィルム状、シート状、粉末状、発泡体状、糸状など任意の形状に加工することがで

きる。
【0037】また、温度変化により物理的に架橋構造をつくる方法や、架橋剤を用いて化学的な結合（イオン結合、共有結合）で架橋構造をつくる方法により、ゲル状に加工することも可能である。

【0038】例えば、フィルムに加工する場合には、分散水溶液をそのまま、あるいは濃縮処理やpH調整、必要に応じてグリセリン等の可塑剤や、架橋剤、増粘剤、着色剤、酸化防止剤等の添加剤を混合した後に、ガラス、石英、金属、セラミックス、プラスチック、ゴム等の基板、ロール、ベルト等の上に上記の安定な分散液を塗布・製膜し、必要に応じて加熱、減圧、送気、赤外線照射、極短波照射等の処理を行って水および／または水系の溶剤を蒸発させることにより製造することができる。塗布方法は特に制限はなく、流し塗り法、浸漬法、スプレー法等があり、バーコーター、スピンコーター、ナイフコーター、ブレードコーター、カーテンコーター、グラビアコーター、スプレーコーター等の公知の塗工機を使用できる。塗布厚み（乾燥前の厚み）は概ね1μm～10mmで、塗布法の選択により任意に厚みを設

10

定できる。水および／または水系の溶剤を蒸発させる温度は0～150℃の温度範囲で行い、常圧あるいは減圧下に行う。その際に乾燥空気あるいは乾燥窒素を流通させて乾燥時間を短縮することができる。さらに、耐水性を付与する等の目的で架橋反応を促進する場合には、40～200℃で数秒～数十分間熱処理を行う。このフィルムを基材から剥がして使用する場合には、プラスチック製の基材を用いると離型性が良好であるが、その他の基材を用いる場合にも必要に応じて各素材に公知の離型剤を予め塗布するとよい。このようにして製造されるフィルムは透明性に優れる特徴を有する。これは、リン酸カルシウム微粒子のサイズが可視光の波長領域以下であり、個々の粒子が凝集を起こすことなくポリマーマトリックス中に均一に分散していることを示す。

【0039】カルボキシル基を含有する多糖類／カルシウム化合物複合体分散液から複合体を粉末化する方法は、フィルム加工と同様に複合体の分散水溶液をそのまま、あるいは濃縮処理やpH調整、必要に応じてグリセリン等の可塑剤や、架橋剤、増粘剤、着色剤、酸化防止剤等の添加剤を混合した後に、スプレードライ、凍結乾燥のように溶媒を分散液から直接気化する方法や、あるいは水と混和するが複合体を溶解しないメタノールのような有機溶剤または硫酸ナトリウムのような塩析剤等の高い化合物を用いることにより固体分離処理を行い、乾燥後粉末化する方法も可能である。

【0040】その他の形状加工についても、フィルム加工と同様に、複合体の分散溶液をそのまま、あるいは濃縮処理やpH調整、必要に応じてグリセリン等の可塑剤や、架橋剤、増粘剤、着色剤、酸化防止剤、熱安定剤等の添加剤を混合した後に、公知の方法により実施できる。

【0041】本発明のカルシウム増強剤は無味無臭であり、添加される食品の食味に全く影響を及ぼさないため、種々の食品に添加できる。なかでも水に対する分散性に優れている点で液状の食品に添加される場合に最も利用価値が高いが、フィルムや粉末などにも加工可能である点を利用して、固形の食品に添加することも可能である。

【0042】本発明のカルシウム増強剤が使用される液状の食品の例としては、牛乳、加工乳、乳飲料、発酵乳、乳酸菌飲料、果汁、野菜搾汁、コーヒー、紅茶、緑茶、麦茶、ウーロン茶、野草茶、ココア、豆乳、しるこ、清涼飲料、内服液、味噌汁、スープ、ドレッシング、液体調味料などがあり、これらの例に限定されるものではなく広範囲に使用可能である。

【0043】本発明のカルシウム増強剤が使用される固形の食品の例としては、チーズ、プリン、ゼリー、パン、麺類、ハムやソーセージ等の加工肉類、漬物や乾燥野菜等の加工野菜類、加工魚類、米飯類、餃子類、羊羹、クリーム類、チョコレートやガム、キャラメル、ク

(7)

特開2001-299280

11

ッキー、せんべい、キャンディー、ポップコーン、ポテトチップス等の菓子類、粉ミルク、固体調味料などがあり、これらの例に限定されるものではなく一般の食品に広範囲に使用可能である。

【0044】さらには、錠剤、顆粒剤、液剤などの医薬品用途や、飼料添加物、配合飼料、ペットフードなどの飼料にも使用可能である。

【0045】本発明のカルシウム給液剤は、食品に添加されても食品の持つ本来の食感や食味に影響を及ぼすことなく摂取可能であり、また液状の飲料料に添加しても長期にわたり沈降することなく安定に分散するため、食品の風味などを損ねることがない。

【0046】

【実施例】以下、実施例で本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、以下の例において用いる％は特記のない限り重量基準を示す。X線回折による分析は、RINT X-ray Diffractometer（理学電機社製）を用いて行った。FT-IR測定は、日本分光社製のFT/IR-8300フーリエ変換赤外分光光度計を用いて行った。透過型電子顕微鏡（TEM）観察は、H-300型日立電子顕微鏡（日立製作所社製）を用いて行った。

【0047】〔製造例1〕攪拌機、温度計、pHメーターを備えた丸底セパラブルフラスコに水酸化カルシウム（関東化学社製、高純度試薬、3N）18.44g、蒸留水581.56gを入れ、激しく攪拌して懸濁液とした。懸濁液の温度を40℃に調整した後、75%リン酸（三井化学社製）を10.6%希釈した水溶液153.66g、蒸留水246.34gを混合溶解した水溶液を、マイクロチューブポンプを用いて連続的に2時間かけて添加した。添加後さらに40℃で2時間反応を行ない、リン酸カルシウム微粒子分散液を得た。この反応は同一の条件で2度行った。これらの反応液は1夜放置でそれぞれ50%が沈降した。上澄液を捨てて両液を混合し、さらに2日放置して分離した上澄液を取り除き、未処理のリン酸カルシウム分散スラリーを調整した。このスラリーの固形分濃度は6.24%であり、長期保存するとさらに分離が認められたが、以下の試験では使用前に良く混合分散してから使った。

【0048】〔複合化実施例1〕攪拌機、温度計を備えた丸底セパラブルフラスコにクエン酸一水和物（純正化学社製、特級）5.089gに蒸留水133.40gを入れ均一に攪拌溶解した後、40%水酸化ナトリウム水溶液6.90g、さらに10%水酸化ナトリウム水溶液1.84gを添加してpHを8.30に調整した。水酸化カルシウム（関東化学社製、高純度試薬、3N）4.61gを攪拌しながら加えて懸濁液とした。懸濁液の温度を40℃に調整し、攪拌速度300rpmで攪拌しながら、10.5%リン酸水溶液34.57g、蒸留水65.43gを混合した水溶液をマイクロチューブポンプで連続的に2時間かけて添加した。添加後さらに40℃で2時間反応を行ない、クエン酸ナトリウム／リン酸カルシウム複

12

合体（50：50）分散溶液（a-1）を得た。得られた分散溶液のpHは12.22であり、沈降物の生成はほとんど認められなかった。複合化比較例1に比べると沈降物の生成量は大幅に低減した。さらに数週間静置しても分離、沈降等の変化を起こさずに安定であった。この分散溶液の固形分濃度は5.50%であった。

【0049】〔複合化実施例2〕製造例1で得られたリン酸カルシウム分散スラリー20.03g、カルボキシメチルセルロース（CMC：セロゲンF-5A；（株）第一工業製薬社製）水溶液（9.98%）12.53g、蒸留水17.55gを混合溶解後、室温にて90分間超音波照射処理を行った。処理直後は良好な分散溶液（b-1）を与えたが、比較的短期間で沈降する成分があり、1週間室温で放置すると液量に対して2.5vol%程度の沈降物が認められた。しかしながら、CMCを添加しないリン酸カルシウムスラリーは完全に分離・沈降して透明な上澄液を生じたが、CMCで処理した分散液は全体的に白濁したエマルジョンであり、初期に生成する沈降物を除去するとそれ以上の沈降物の生成は認められず、安定な分散液として存在した。なお、この沈降物は軽く攪拌するだけで容易に再分散した。

【0050】〔複合化実施例3〕攪拌機、温度計を備えた丸底セパラブルフラスコに予め蒸留水で溶解しておいたカルボキシメチルセルロース（CMC：セロゲンF-5A；（株）第一工業製薬社製）水溶液（4.90%）102.04g、蒸留水14.27gを入れ均一に混合した後、水酸化カルシウム（入交産業製）3.688gを攪拌しながら加えて懸濁液とした。懸濁液の温度を40℃に調整し、攪拌速度300rpmで攪拌しながら、10.5%リン酸水溶液27.82g、蒸留水52.18gを混合した水溶液をマイクロチューブポンプで連続的に2時間かけて添加した。添加後さらに40℃で2時間反応を行ない、カルボキシメチルセルロース／リン酸カルシウム複合体（50：50）分散溶液（c-1）を得た。得られた分散溶液のpHは11.60であり、沈降物の生成はほとんど認められなかった。複合化実施例2に比較すると沈降物の生成量は大幅に減少した。さらに数週間静置しても分離、沈降等の変化を起こさずに安定であった。この複合体分散液をIR用の窓板（KRS-5）に直接キャストしたフィルムのIRスペクトルを図1に示す。分散溶液を凍結乾燥により粉末化した試料のXRDスペクトルを図2に示す。図1、図2の結果より、この分散溶液はCMCとヒドロキシアパタイトから構成されていることが示される。また、この分散溶液を希釈し、コロジオン膜張銅メッシュ上で乾燥して撮影した透過型電子顕微鏡写真を図3に示す。この図は粒径が100nm程度のヒドロキシアパタイト粒子が凝集することなく分散していることを示す。さらに、食品添加用の試験に用いるため反応液を100.03gとり、室温攪拌下10.5%リン酸水溶液を滴下してpHを7.02に調整した。所要リン酸量は1.336gであり、この時点でのCa/Pの

13

比率は1.52であった。pH調整後の分散水溶液（c-2）の固形分濃度は5.0%であった。

【0051】〔複合化比較例1〕製造例1で得られたリン酸カルシウム分散スラリー20.0g、クエン酸三ナトリウム二水和物（和光純薬社製、特級）1.42g、蒸留水28.55gを混合溶解後、室温にて90分間超音波照射処理を行った。処理直後でも一部沈降物が認められ、1週間室温で放置すると液量に対して約10vol%の沈降物が認められた。さらに室温で1ヶ月放置すると、透明な上澄液が分離した。

【0052】〔牛乳への添加試験〕市販牛乳（明治北海道牛乳ブリックL、高温保存可能品）100.0g当たり添加剤と蒸留水を合わせて10.0g配合し、5時間室温で放置後5℃の冷蔵庫中で保管し、経時変化を観察した。添加剤に含まれるヒドロキシアパタイト量は250mg（Caとして100mg）になるように設定した。

（1）ブランク試験：蒸留水10.0gのみ添加して変化を追った。5時間後のpHは5.74であった。ほとんど変化は認められず、10日後に液をひっくり返すと白い薄膜が残る程度であった。

（2）未処理品：製造例1で得られたリン酸カルシウム分散スラリー4.02gと蒸留水5.98gを添加して変化を追った。5時間後のpHは6.67であった。5時間後で3.6vol%程度の薄い沈降物が認められ、その後次第に濃い白色沈降物に変化し、10日後には4.8vol%程度の沈降物が認められた。

（3）CMC処理品：複合化実施例3で得られた分散液（c-2）10.0gを添加して変化を追った。5時間後のpHは6.70であった。ほとんど変化は認められず、1*

(8)

特開2001-299280

14

* 日後に液をひっくり返すと白い薄膜が観察される程度であり、10日後でもその薄膜がごく僅かに濃くなったが、ブランク試験との明瞭な差は区別できなかった。

【0053】〔炊飯試験〕精米（あきたこまち）2台を泡立て器とザルを用いて数回繰り返しよく洗い、最後にザルで十分に水を切った後に水道水400mlを入れ、複合化実施例3で得られた分散液（c-2）20.0gを添加・混合し、家庭用炊飯器を用いてかためモードで炊飯した。これは精米1台当たりCa換算で100mg添加される条件である。米飯は艶があり、食感、食味についても無添加系に比べて差異が認められなかった。

【0054】

【発明の効果】本発明のカルシウム補強剤は水中で極めて安定であり、しかも食感や食味にほとんど影響を及ぼさないことから、従来は使用が困難であった液状食品に分散や沈降等の問題を起こすことなく好適に使用できる。また本発明のカルシウム補強剤は固形の食品にも問題なく使用できるし、フィルムや粉末などにも加工できることから、従来とは違った形態での使用が可能であり、用途範囲が大きく広がる。

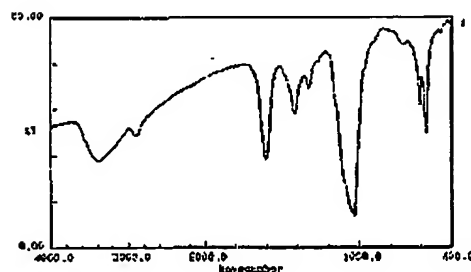
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる複合分散液（c-1）のIRスペクトル図である。

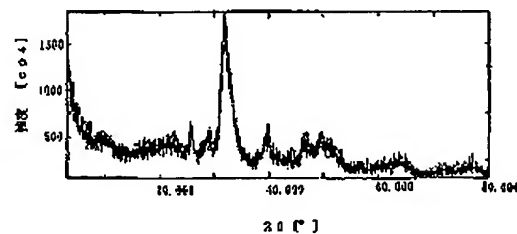
【図2】本発明に係わる複合分散液（c-1）を凍結乾燥により粉末化した試料のXRDスペクトル図である。

【図3】本発明に係わる複合分散液（c-1）を希釈しコロジオン膜張銅メッシュ上で乾燥して撮影した透過型電子顕微鏡写真である。

【図1】



【図2】



(9)

特開2001-299280

【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	フォーマット (参考)
A 6 1 K	47/12	A 6 1 K	47/12
	47/36		47/36
A 6 1 P	3/02	A 6 1 P	3/02
// B 0 1 F	17/38	B 0 1 F	17/38
	17/56		17/56

F ターム (参考) 4B018 MD04 MD33 MD35 ME14 MF10
 4C076 AA22 BB01 CC40 DD43F
 EE30F FF16 FF43
 4C086 AA01 HA04 HA16 HA19 MA02
 MA05 MA23 MA52 NA03 ZC21
 4D077 AA02 AB08 AC05 BA07 CA02
 CA12 DA02Y DC12Y DC26Y
 DC28Y DD65Y DE07Y DE10Y
 DE13Y

BEST AVAILABLE COPY